

**MANUFACTURE OF Zn-Ni ALLOY-PLATED STEEL SHEET**

**Patent number:** JP1068488  
**Publication date:** 1989-03-14  
**Inventor:** KAWAI MASATO; others: 01  
**Applicant:** KAWASAKI STEEL CORP  
**Classification:**  
- **International:** C25D3/56; C25D5/26  
- **European:**  
**Application number:** JP19870226141 19870909  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

**Abstract of JP1068488**

**PURPOSE:** To form a plating layer of prescribed Ni content even under the conditions of low current density and low plating bath flow velocity by using a bath of low Ni concentration, by adding specific amounts of Bi<sup>3+</sup> ions into a sulfate bath for plating.

**CONSTITUTION:** In manufacturing a Zn-Ni alloy-plated steel sheet by using a sulfate bath as an electrolyte for plating, Bi<sup>3+</sup> ions are added to the above sulfate bath by 1-100mg/l. By this method, a Zn-Ni alloy-plated steel sheet of gamma-single phase in which Ni content in a plating layer is regulated to 9-18wt.% can be obtained by using a low Ni molar concentration ratio bath in which molar concentration ratio of Ni is regulated to 0.4-0.6 even if current density and plating bath flow velocity are as low as <100A/dm<sup>2</sup>> and <1.5m/sec, respectively.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-68488

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 25 D 3/56  
5/26

識別記号

庁内整理番号

6686-4K  
7325-4K

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 Zn-Ni合金めつき鋼板の製造方法

⑯ 特 願 昭62-226141

⑰ 出 願 昭62(1987)9月9日

⑱ 発 明 者 川 合 真 人 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通2番88号 川崎製鉄株式会社  
社阪神製造所内

⑲ 発 明 者 米 沢 数 馬 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本  
部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 中路 武雄

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

Zn-Ni合金めつき鋼板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 硫酸塩浴をめつき用電解液とするZn-Ni合金めつき鋼板の製造方法において、前記硫酸塩浴中に $\text{Bi}^{3+}$ イオンを1~100mg/l添加することを特徴とするZn-Ni合金めつき鋼板の製造方法。

(2) 前記めつき用電解液中の $\text{Ni}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ のイオン濃度はいずれも25g/l以上で、かつ $\text{Ni}^{2+}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+})$ にて表わされるモル濃度比が0.4以上、0.6未満であり、電流密度が100A/dm<sup>2</sup>以下で、かつめつき液と被めつき鋼板との相対流速が1.5m/sec以下である特許請求の範囲の第1項に記載のZn-Ni合金めつき鋼板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、Zn-Ni合金めつき鋼板の製造方法

に係り、特に従来一般的に行われている方法よりも低Ni濃度で経済的にZn-Ni合金めつき鋼板を製造し得る方法に関し、自動車車体等に用いられる表面処理鋼板製造分野に広く利用される。

〔従来の技術〕

近年、自動車車体等の防食の目的から表面処理鋼板が使用されるようになった。かかる用途に使用される表面処理鋼板に要求される性能としては、耐食性はもとより良好な成形加工性、点溶接性を兼備することが不可欠であつて、Zn-Ni合金めつき鋼板がこれらの要求に副う表面処理鋼板の一つとして注目されている。

これらのZn-Ni合金めつき鋼板は、通常硫酸塩浴をめつき用電解液(以下めつき液と称する)とするが、硫酸塩浴からのZn-Ni合金めつきは異常析出型といわれており、本来ならば電位的に析出し易い $\text{Ni}^{2+}$ イオンの濃度を $\text{Zn}^{2+}$ イオン濃度より大幅に高くしないと、目標とするめつき層中のNi含有率を得ることができない。例えば特公昭62-15635においては、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ のモル

濃度比が1.5~4.0であり、Niのモル濃度比すなわち、 $Ni^{2+}/(Zn^{2+}+Ni^{2+})$ が0.6~0.8と高く、高価な $Ni^{2+}$ イオンを多量必要とされ、更にドラッグアウトによる損失が大きく経済的に大きな問題点がある。

また、特開昭62-136590にて開示された技術も、Niのモル濃度比0.4以上で電流密度100A/dm<sup>2</sup>以上、かつ液流速1.5m/sec以上で銅板の走行方向に対向して極間に液を流す必要があり、更に通電用整流器や液流ポンプの容量が不足する場合には、低Niモル濃度浴では、目標とするめつき層中のNi含有率を得ることができず、また上記機器の容量を増加するためには多額の設備費用を必要とする。かくの如く従来のZn-Ni合金めつき銅板の製造方法には未だ満足できない多くの問題を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、Zn-Ni合金めつき銅板の製造方法における上記従来技術の問題点、特に

(イ) Niのモル濃度比が0.6~0.8と高いこと。

中の $Ni^{2+}$ イオン濃度が低くても目標とするNi含有率のめつき層が形成できる方法について、本発明者らが種々実験研究を重ねた結果、めつき浴中に1~100mg/lの $Bi^{3+}$ イオンを添加することにより、これを達成できることを見出し本発明を完成することができた。

本発明者らが行った実験結果について説明する。  
めつき条件：

めつき浴 { 硫酸亜鉛+硫酸ニッケル 380g/l  
硫酸ナトリウム 40g/l

電流密度： 50A/dm<sup>2</sup>

めつき液流速： 1.0m/sec

$Ni^{2+}$ モル濃度比  $Ni^{2+}/(Zn^{2+}+Ni^{2+})$ ：  
0.35、0.40、0.50、  
0.60、0.67に変化。

めつき付着量： 30g/m<sup>2</sup>

上記基本硫酸塩浴中に $Bi_2(SO_4)_3$ を $Bi^{3+}$ イオンとして0~140mg/lと変化させてZn-Niめつきを行い、各供試材についてめつき層中のNi含有率を調査した。

(ロ) Niのモル濃度比が0.6未満の場合には、めつき液流速が1.5m/sec以上と高く、かつ電流密度も100A/dm<sup>2</sup>以上と高いこと。

を解決し、低Niモル濃度比浴を用い、電流密度が10.0A/dm<sup>2</sup>未満であり、かつめつき液流速が1.5m/sec未満でもNi含有率が9~18重量%のγ单相のZn-Ni合金めつき銅板を製造することができる効果的な方法を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明の要旨とするところは次の如くである。  
すなわち、硫酸塩浴をめつき用電解液とするZn-Ni合金めつき銅板の製造方法において、前記硫酸塩浴中に $Bi^{3+}$ イオンを1~100mg/l添加することを特徴とするZn-Ni合金めつき銅板の製造方法である。

上記の如く、硫酸塩浴からのZn-Ni合金めつきは異常析出型といわれており、 $Ni^{2+}$ イオン濃度を $Zn^{2+}$ イオン濃度より大幅に高くしないと目標とする9~18重量%の如きNi含有率のめつき層を得ることができない従来技術を打破し、めつき浴

なお、本出願人が特開昭62-136590にて開示した如く、本発明においても $Ni^{2+}$ イオン濃度および $Zn^{2+}$ イオン濃度は、いずれも25g/l以上である必要がある。これはこの濃度未満では100A/dm<sup>2</sup>前後の高電流密度めつきにおいて外観不良を生ずるだけでなく、電流効率も低下して実用的でないからである。

上記試験結果は第1図に示すとおりである。第1図の試験結果から次の事実を究明することができた。すなわち、

(イ) Niのモル濃度比が0.35と0.4未満では、 $Ni^{2+}$ イオンが不足して $Bi^{3+}$ イオンを添加してもNi9重量%以上のZn-Niめつき層を得ることが困難である。

(ロ) Niのモル濃度比が0.6以上では $Bi^{3+}$ イオンを添加しなくてもNi9重量%以上のZn-Niめつき層を得ることができる。

(ハ)  $Bi^{3+}$ イオンの添加量が1mg/l未満では、めつき層中のNi含有率の上昇効果は十分でない。しかし $Bi^{3+}$ イオンが1mg/l以上多くなるに従い

めつき層中のNi含有率の上昇効果が大きくなり、特にNiモル濃度比の増加と共に益々効果が大きくなる。しかし $\text{Bi}^{3+}$ イオンの添加量が100mg/lを超えるとZn-Ni合金めつき鋼板の耐食性が低下することが判明した。従って本発明による $\text{Bi}^{3+}$ イオンの添加量は1～100mg/lの範囲に限定すべきである。

(二) Zn-Niめつき浴中に $\text{Bi}^{3+}$ イオンを1～100mg/l添加すると、Niモル濃度比が0.4以上0.6未満の低モル濃度比において、しかも電流密度が100A/dm<sup>2</sup>未満、かつ液流速が1.5m/sec未満の条件下でもNi含有率9～18重量%のZn-Niめつき鋼板を得ることができる。

上記硫酸塩浴によるZn-Ni合金めつきにおける本発明による $\text{Bi}^{3+}$ イオンの作用については未だ詳細説明されていないが、次の如く推察される。すなわち、 $\text{Bi}^{3+}$ イオンの添加により、金属界面に生成する水酸化亜鉛のバリアー層を多孔質にする作用が生じ、正常型析出が起り易くなり、その結果0.4～0.6未満の低Niモル濃度比でもNi

含有率9～18重量%のγ単相のZn-Niめつき層が得られるものと考えられる。

#### 〔実施例〕

冷延鋼板に下記の条件でZn-Ni合金めつきを行った。

##### (イ) めつき浴

$\left. \begin{array}{l} \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Niモル濃度比: } 0.35 \sim 0.67$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 40g/l

$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ :  $\text{Bi}^{3+}$ イオンとして0～112mg/l

(ロ) pH : 1.6

(ハ) めつき浴温度 : 60℃

(ニ) 電流密度 : 50A/dm<sup>2</sup>

(ホ) 液流速 : 1.0m/sec

上記の如く、本発明による限定条件を満足する本発明実施例および本発明による限定条件に合致しない比較例について、その他のめつき条件を同一としてZn-Ni合金めつきを施し、各供試材についてJISZ 2371による塩水噴霧試験を240時間継続する耐食性試験およびめつき密着試験を

行った。めつき密着試験はセロテープ貼付180度曲げによるめつき層の剝離試験によった。結果は第1表に示すとおりである。耐食性およびめつき密着性の評価記号は次のとおりである。

○印 : 優良

○印 : 良

△印 : やや不良

×印 : 不良

第 1 表

	供試材 No	Niモル 濃度比	$\text{Bi}^{3+}$ イオン 濃度(mg/l)	めつき層		耐食性	めつき 密着性
				目付量g/m <sup>2</sup>	Ni含有率(%)		
実 施 例	1	0.4	92	30	11.6	○	○
	2	0.5	23	30	11.9	○	○
	3	0.5	45	30	13.0	○	○
	4	0.5	80	30	13.7	○	○
	5	0.58	5	30	10.5	○	○
比 較 例	6	0.35	90	30	8.1	△	○
	7	0.5	112	30	14.1	○	○
	8	0.67	0	30	11.8	○	○

第1表にて示す比較試験結果から明らかとなり、本発明の限定要件を満足する供試材№1～5の実施例では、めつき層中のNi含有率はすべて9

～18%の適正範囲に収っており、Zn-Ni合金めつきの耐食性およびめつき密着性も極めて優良であったのに対し、比較例の供試材№6、7、8は供試材№8を除いて耐食性、めつきの密着性のいずれかが劣っている。すなわち、比較例供試材№6はNiモル濃度比が0.35と0.4未満となっているために、めつき密着性が優れているものの耐食性が劣り、かつめつき層のNi含有率が9%未満の8.1%を示している。また供試材№7は $\text{Bi}^{3+}$ イオンの添加量が100mg/lを超えて過多のために、Ni含有率は14.1%と高いものの耐食性、めつき密着性のいずれも若干劣っている。一方Niモル濃度比の0.6を超えて多いものは、 $\text{Bi}^{3+}$ イオンの添加なしでもNi含有率が11.8%と高く、かつその耐食性およびめつき密着性とも秀れている。しかしこれは従来技術に属し、本発明の目的からは外れた例である。

#### 〔発明の効果〕

本発明は、硫酸塩浴をめつき浴とするZn-Ni合金めつき鋼板の製造に際し、めつき浴中に $\text{Bi}^{3+}$

イオンを1~100 mg/l添加することによって、次の大なる効果を挙げることができた。

(イ) Niのモル濃度比が0.4以上、0.6未満という低Niモル濃度比浴を用いて、電流密度100A/dm<sup>2</sup>未満、かつめっき液流速が1.5 m/sec未満でもめっき層のNi含有率が9~18重量%のγ单相のZn-Ni合金めっき鋼板を得ることができた。

(ロ) 特別の設備投資を必要とすることなく、低いNiモル濃度比のめっき液を使用して極めて経済的にすぐれたZn-Niめっき層を製造することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を得る実験過程にて得たNiモル濃度比の変化時におけるめっき浴中Bi<sup>3+</sup>イオン濃度(mg/l)と生成めっき層のNi含有量(%)との関係を示す線図である。

代理人 弁理士 中路武雄

